

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 mars 2001 (29.03.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/21731 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C10G 9/16
(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02583

(22) Date de dépôt international:
18 septembre 2000 (18.09.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/11965 24 septembre 1999 (24.09.1999) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US): ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux
(FR). TECHNIP S.A. [FR/FR]; La Défense 6, 170, place
Henri Regnault, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): HUM-
BLOT, Francis [FR/FR]; Maison Tus, F-64300 Lanneplaa
(FR). BRUN, Claude [FR/FR]; Clos Saint Pierre,
F-64320 Idron (FR). WOERDE, Harry, M. [NL/NL];
Poortwachter 94, NL-2401 KW Alphen A/D Rijn
(NL). VAN DEN OOSTERKAMP, Paul, F. [NL/NL];
Zandzegelaan 139, NL-2554 HM Den Haag (NL).

(74) Mandataire: LEBOULENGER, Jean; Atofina. Dépt.
Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92091 Paris
la Défense (FR).

(81) États désignés (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: COKING REDUCTION IN CRACKING REACTORS

(54) Titre: REDUCTION DU COKAGE DANS LES REACTEURS DE CRAQUAGE

(57) Abstract: The invention concerns a method for reducing coking on the metal walls of a reactor cracking hydrocarbons or other organic compounds and on the metal walls of a heat exchanger placed downstream of the cracking reactor, whereby the metal surfaces coming into contact with the organic substance to be cracked are pre-treated with a water vapour stream containing at least silicon and at least a sulphur compound.

(57) Abrégé: Pour réduire le cokage sur les parois métalliques d'un réacteur de craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et sur les parois métalliques d'un échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage, les surfaces métalliques venant en contact avec la substance organique à craquer sont prétraitées avec un courant de vapeur d'eau contenant au moins un composé du silicium et au moins un composé du soufre.



WO 01/21731 A1



REDUCTION DU COKAGE DANS LES REACTEURS DE CRAQUAGE

La présente invention concerne le domaine du craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et a plus particulièrement pour objet un procédé pour
5 réduire le cokage sur les parois des réacteurs de craquage et des échangeurs thermiques utilisés pour refroidir les composés issus de la réaction de craquage.

Afin de produire de l'éthylène et d'autres oléfines courtes, certaines coupes pétrolières d'hydrocarbures sont craquées thermiquement dans des réacteurs tubu-
laires métalliques. Les gaz de craquage résultants sont refroidis brusquement dans
10 des échangeurs thermiques fonctionnant par apport d'eau et de vapeur sous pression.

Les réacteurs tubulaires utilisés sont de préférence fabriqués en aciers riches en chrome et en nickel alors que les échangeurs thermiques, soumis à des contraintes moins sévères, sont constitués d'aciers au carbone. Ce même type
15 d'appareillage se rencontre également pour produire d'autres composés organiques tels que le chlorure de vinyle par pyrolyse du 1,2-dichloroéthane.

L'efficacité de ces réacteurs et échangeurs thermiques en acier dépend de leur résistance à la formation d'un dépôt de coke sur leurs parois internes en contact avec l'hydrocarbure à craquer. Non seulement ce dépôt est néfaste au transfert
20 thermique mais il réduit la section efficace du tube. L'épaisseur de ce dépôt de coke devient telle que l'unité doit être arrêtée et subir de coûteuses opérations de nettoyage. Dans la plupart des cas, le dépôt de coke est éliminé par gazéification à haute température par un mélange de vapeur d'eau et d'air qui convertit le coke en oxydes de carbone et rétablit les caractéristiques initiales du tube de craquage.
25 Lorsque le dépôt se produit dans les échangeurs thermiques, il n'est pas possible structurellement d'effectuer un décokage en ligne par gazéification car les températures maximales admissibles sont trop basses pour permettre cette réaction. Un démontage et décokage manuel est nécessaire, une opération longue et difficile.

Malgré des procédures optimisées qui éliminent totalement le coke, les uni-
30 tés de craquage d'hydrocarbures tels que les vapocraqueurs sont fréquemment arrêtées pour subir de nouveaux cycles de décokage (après 20 à 60 jours de fonctionnement). De plus, le traitement oxydant de décokage conduit à une augmentation de l'activité catalytique de la surface métallique de craquage, ce qui accroît la vitesse de formation de coke. Ainsi, avec l'augmentation du nombre de décokages subis par
35 l'unité, la durée de fonctionnement décroît et le nombre annuel d'opération de déco- kage s'accroît. Cet effet long terme est dommageable techniquement et économiquement puisque les coûts de maintenance deviennent de plus en plus lourds avec l'âge de l'unité pour un taux annuel de fonctionnement moindre.

C'est la raison pour laquelle de nombreux efforts ont été faits depuis des années pour trouver des solutions qui évitent le cokage rapide des parois métalliques internes de telles unités (tubes de craquage et échangeurs thermiques). Parmi les nombreuses solutions décrites dans la littérature, on peut mentionner plus particulièrement les suivantes :

1) Une première méthode, décrite dans le brevet US 4 099 990 et une publication ultérieure de D.E. Brown et coll. dans ACS Symp. Ser. 202 (1982) 23, consiste à former, à partir d'alkyloxysilane, un revêtement de silice par dégradation thermique dans la vapeur. Une certaine amélioration de la qualité du dépôt peut être obtenue en utilisant une huile silicone dans des conditions spécifiques (Chem. Techn. (Leipzig) 42 (1990) 146). Cependant, le procédé est assez coûteux et la couche de silice n'est pas très stable au-delà de 750°C, température usuelle pour les tubes de craquage des installations industrielles.

2) Le brevet US 4 410 418 décrit une méthode pour déposer un film de silice à partir d'halogénosilane. Le composé silylé est déposé liquide, en film, sur la surface métallique à traiter puis, par exposition à l'humidité, une couche de silice se forme par hydrolyse. Cette technique est difficilement applicable aux installations industrielles en raison de sa mise en œuvre délicate ; elle s'accompagne en outre d'un dégagement d'acides pouvant corroder les parois métalliques.

3) Dans les brevets EP 540 084, EP 654 544 et EP 671 483, une couche protectrice de type céramique est obtenue à partir de composés silylés qui ne contiennent pas de groupements alkoxy et qui sont craqués en présence de vapeur ou de gaz inerte.

4) Les brevets US 4 692 243, US 5 565 087, US 5 616 236, US 5 656 150, EP 698 652 et EP 770 665 traitent tous d'une méthode pour réduire la formation de coke dans un tube de craquage d'hydrocarbure. Cette méthode met en œuvre un composé du silicium en mélange avec un composé de l'étain. Certaines améliorations lui ont été apportées telles que l'utilisation d'un gaz réducteur comme fluide vecteur pour prétraiter le tube de craquage (brevet US 5 616 236) ou le craquage d'une charge désulfurée (brevet EP 770 665). Ce type de traitement reste coûteux et l'on ne connaît pas les effets de l'étain à long terme sur la métallurgie du tube de craquage et dans les sections aval.

5) Le brevet US 5 849 176 décrit un procédé dans lequel un additif composé de soufre et de silicium est ajouté à la charge de l'unité de craquage. La formation de coke se trouve réduite de façon plus importante qu'avec un composé silylé seul ou un composé soufré seul. Ce brevet revendique l'utilisation de composés à base de soufre et de silicium pour réduire le cokage dans les tubes de craquage et également dans les échangeurs thermiques placés en ligne à la suite du

réacteur de craquage. Les quantités de silicium ainsi introduites finissent par être non négligeables et des bouchages sont à craindre soit dans le tube de craquage, soit dans la section de traitement des gaz craqués.

6) La demande de brevet WO 95/22588 revendique un procédé dans lequel le tube de craquage est prétraité dans un gaz inerte (azote, méthane, hydrogène) par un additif à base de soufre et de silicium. Une réduction importante de la quantité de coke formé pendant le craquage de la charge hydrocarbonée est obtenue. Une véritable synergie existe entre le soufre et le silicium puisqu'aucun additif à base de soufre ou de silicium seul ne conduit à de tels résultats. L'emploi d'un gaz vecteur inerte semble cependant indispensable à ces performances. L'exemple 6 et la figure 7 de cette demande de brevet montrent que l'utilisation de la vapeur comme gaz vecteur avec un additif constitué par du triméthylsilylméthylmercaptopan ne conduit à aucune inhibition de la formation de coke.

De manière surprenante, il a maintenant été trouvé qu'un additif constitué d'un mélange de composé soufré et de composé silylé peut être utilisé pour prétraiter dans la vapeur un tube de craquage d'hydrocarbures et réduire ainsi de manière importante la formation de coke qui accompagne la réaction de craquage d'hydrocarbures.

Par comparaison au procédé décrit dans la demande de brevet WO 95/22588, ce nouveau procédé est plus aisé à mettre en place dans les unités de vapocraquage puisque, comme gaz vecteur, il utilise la vapeur, un fluide déjà disponible usuellement dans les dites unités.

L'invention a donc pour premier objet un procédé pour réduire le cokage sur les parois métalliques d'un réacteur de craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et sur les parois métalliques d'un échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage, caractérisé en ce que les surfaces métalliques venant en contact avec la substance organique à craquer sont prétraitées avec un courant de vapeur d'eau contenant au moins un composé du silicium et au moins un composé du soufre, à une température comprise entre 300 et 1100°C, de préférence entre 400 et 700°C pour l'échangeur thermique et de préférence entre 750 et 1050°C pour le tube de craquage, pendant une durée comprise entre 0,5 et 12 heures, de préférence entre 1 et 6 heures.

Les composés du silicium utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs atomes de silicium et être de nature inorganique ou organique.

Comme composés inorganiques du silicium, on peut mentionner plus particulièrement les halogénures, les hydroxydes et oxydes de silicium, les acides silici-

ques, et les sels alcalins de ces acides. Parmi les composés inorganiques du silicium, on préfère ceux qui ne contiennent pas d'halogènes.

Dans le cadre de la présente invention, on préfère utiliser des composés organiques de silicium et, parmi ceux-ci, ceux qui ne contiennent que du silicium, du carbone, de l'hydrogène et, éventuellement, de l'oxygène. Les groupements hydrocarbonés ou oxycarbonés liés au silicium peuvent contenir de 1 à 20 atomes de carbone et sont, par exemple, des groupements alkyle, alkényle, phényle, alcoxy, phénoxy, carboxylate, cétocarboxylate ou dicétone. Comme exemples non limitatifs de tels composés, on peut citer le tétraméthylsilane, le tétraéthylsilane, le phényltriméthylsilane, le tétraphénylsilane, le phényltriéthoxysilane, le diphényldiméthoxysilane, le tétraéthoxysilane, le tétraméthoxysilane, l'éthyltriméthoxysilane, le propyltriéthoxysilane, le vinyltriéthoxysilane, les poly(diméthylsiloxanes) et surtout l'hexaméthylidisiloxane.

Peuvent également être utilisés des composés organiques du silicium contenant des hétéroatomes comme les atomes d'halogène, d'azote ou de phosphore. Comme exemples de tels composés, on peut mentionner le chlorotriéthylsilane, le (3-aminopropyl)triéthoxysilane et l'hexaméthylidisilazane.

Comme composés du soufre utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut mentionner le disulfure de carbone et les composés répondant à la formule générale suivante :



dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, et x est un nombre supérieur ou égal à 1. Comme exemples de groupements hydrocarbonés, on peut citer les groupements alkyle, alkényle, cycloalkyle, aryle et leurs combinaisons telles que, par exemple, les groupements alkylaryle. Comme exemples non limitatifs de composés organiques soufrés, on peut citer plus particulièrement les alkyl-mercaptans, les dialkylsulfures, -disulfures et -polysulfures, ainsi que les composés soufrés présents dans certaines coupes pétrolières (naphta) tels que les composés thiophéniques et benzothiophéniques. De préférence, on utilise le diméthylsulfure, le diéthylsulfure, l'hydrogène sulfuré et surtout le diméthylidisulfure.

Le rapport atomique (Si : S) définissant les proportions entre le (ou les) composé(s) soufré(s) et le (ou les) composé(s) silylé(s) est de préférence compris entre 5 : 1 et 1 : 5. Avantagusement, on utilise un rapport Si : S compris entre 2 : 1 et 1 : 2.

Le concentration de l'additif constitué par le mélange du ou des composés soufrés et du ou des composés silylés peut aller de 50 à 5000 ppm massique dans le fluide vecteur constitué par de la vapeur seule ou mélangée à un gaz inerte (azote, hydrogène, méthane ou éthane). De préférence, cette concentration est comprise
5 entre 100 et 3000 ppm.

La pression du fluide vecteur est généralement égale à celle employée usuellement dans les fours de craquage (entre 1 et 20 bars absolus, avantageusement entre 1 et 5 bars absolus).

Le prétraitement selon l'invention peut être mis en œuvre dans toute nouvelle
10 unité de craquage ou dans toute unité existante après chaque opération de déco-
kage.

L'invention a également pour objet un procédé de craquage dans lequel un composé soufré et, éventuellement, un composé silylé est ajouté pendant le craquage à la charge de composés organiques. La température à laquelle se fait
15 cette addition dépend directement des conditions de craquage ; elle varie en général entre 400 et 1000°C et est, de préférence, comprise en 700 et 950°C.

Les composés de soufre et, éventuellement, ceux du silicium à utiliser dans le cadre de ce mode de mise en œuvre sont les mêmes que ceux mentionnés précédemment. Le composé soufré peut être utilisé seul ou en mélange avec un
20 composé silylé dans un rapport atomique Si : S inférieur ou égal à 2 : 1, de préférence inférieur ou égal à 1 : 2.

Quand le composé organique à craquer contient déjà du soufre sous forme organique, seul le composé silylé peut être éventuellement ajouté. Dans ce cas, une proportion atomique Si : S inférieure ou égale à 2 : 1, de préférence inférieure ou
25 égale à 1 : 2 doit être respectée, la concentration en silicium dans le composé à craquer ne devant pas dépasser 500 ppm.

La concentration en additif soufré, avec ou sans composé silylé, est choisie de manière à ce que la concentration en soufre dans le composé organique à craquer soit comprise entre 10 à 1000 ppm massique, de préférence entre 20 et
30 300 ppm massique.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1

Cet exemple montre l'efficacité d'un prétraitement à base de soufre et de sili-
35 cium dilué dans de la vapeur d'eau pour inhiber la formation de coke lors du craquage d'une coupe pétrolière riche en n-hexane (composition donnée dans le tableau 1 suivant).

Tableau 1 : composition de la charge à craquer

Constituant	% p/p
Cyclopentane	0,23
2,3-diméthylbutane	1,73
2-méthylpentane	15,70
3-méthylpentane	14,75
n-hexane	52,28
méthylcyclopentane	12,30
2,4-diméthylcyclopentane	0,22
cycloheptane	2,79

Le tube de craquage d'un diamètre intérieur de 9 mm et d'une longueur de 4,6 m, était constitué d'acier Incoloy 800 HT et comprenait une longueur supplémentaire de 1,45 m du même tube pour le préchauffage des fluides.

Pendant le prétraitement du tube de craquage, 1,92 kg/h de vapeur d'eau ont été introduits en maintenant une température en sortie du tube de 850°C. L'additif est un mélange de diméthyldisulfure et d'hexaméthylsiloxane présentant un rapport atomique Si : S = 2 : 1. Ce mélange, dilué dans un flux d'azote de 30 g/h, a été injecté dans la vapeur après la section de préchauffage, à raison de 5,7 g d'additif par heure pendant 60 minutes. La concentration en additif dans la vapeur d'eau était de 2970 ppm massique.

Les conditions de craquage étaient les suivantes :

- température des gaz en sortie 850°C
- pression 1,7 bar
- temps de contact 260 ms
- débit de la charge à craquer 4,8 kg/h
- débit de vapeur d'eau 1,92 kg/h
- dilution 0,4 kg de vapeur/kg d'hydrocarbures
- durée du craquage 6 heures

Le décokage du réacteur a été réalisé au moyen d'un mélange d'air (1,2 kg/h) et de vapeur d'eau (4,5 kg/h) porté à 800 puis 900°C afin d'oxyder totalement le coke en oxydes de carbone. Les concentrations en oxydes de carbone étaient continuellement mesurées par un détecteur infrarouge. Une partie du coke qui se détache était entraînée par le flux gazeux puis piégée par un cyclone. La

masse de coke initialement formée dans le tube de craquage est donnée par la somme du coke qui a été entraîné et du coke qui a été oxydé.

Un test de référence a été effectué dans les mêmes conditions (prétraitement, cokage et décokage) mais sans addition du mélange diméthylsulfure – hexaméthylsiloxane.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 66 % lorsque le tube a été prétraité par le mélange diméthylsulfure – hexaméthylsiloxane.

EXEMPLE 2

Cet exemple montre l'efficacité d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau pour inhiber la formation de coke lors du craquage de propane.

Le tube de craquage était constitué d'acier Incoloy 800 HT d'un diamètre intérieur de 7,7 mm et d'une longueur de 9 mètres. Les gaz étaient préchauffés à 200°C avant leur introduction dans le tube de craquage.

Le prétraitement utilisait un flux mixte de vapeur (0,7 kg/h) et d'azote (3,5 kg/h) pendant 4 heures. La température des gaz en sortie du tube de craquage était de 1010°C. L'additif était un mélange de diméthylsulfure et d'hexaméthylsiloxane présentant un rapport atomique Si : S = 1 : 2. Cet additif était injecté à l'entrée du tube de pyrolyse à raison de 5,63 g/h, soit une concentration de 1340 ppm massique dans le flux gazeux.

Les conditions de craquage étaient les suivantes :

- température des gaz en sortie	910°C
- pression	1,4 bar
- temps de contact	150 ms
- débit de la charge à craquer	2,33 kg/h
- débit de vapeur d'eau	0,7 kg/h
- dilution	0,3 kg de vapeur/kg de propane
- conversion du propane	88-92 %
- sélectivité en éthylène	73-77 %
- sélectivité en propylène	23-27 %
- durée du craquage	20 heures

Le décokage a été effectué au moyen d'air (240 g/h) dilué dans de l'azote (1,2 kg/h) à une température comprise entre 900 et 1000°C. Les concentrations en oxydes de carbone étaient continuellement mesurées par un détecteur infrarouge. Les phénomènes d'entraînement de coke étaient négligeables ce qui a permis de

calculer directement la masse de coke formé à partir des quantités totales d'oxydes de carbone.

Un test de référence a été réalisé dans des conditions rigoureusement identiques mais sans addition de l'additif à base de diméthyldisulfure et d'hexaméthylsiloxane.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 27 % lorsque le tube a été prétraité par le mélange diméthyldisulfure – hexaméthylsiloxane.

10 EXEMPLE 3

Cet exemple montre les propriétés inhibitrices de coke d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau auquel s'ajoute une addition continue de diméthyldisulfure à la charge.

Les conditions expérimentales générales ainsi que celles du prétraitement étaient identiques à celles de l'exemple 2. Le diméthyldisulfure a été injecté à l'entrée du tube de craquage à raison de 1,8 g/h pendant les 20 heures qu'a duré le craquage du propane.

Un test de référence a été réalisé dans des conditions identiques mais sans ajout de l'additif de prétraitement à base de diméthyldisulfure et d'hexaméthylsiloxane.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 18 % lorsque le tube a été prétraité par un mélange diméthyldisulfure – hexaméthylsiloxane.

25 EXEMPLE 4

Cet exemple montre les propriétés inhibitrices de coke d'un prétraitement à base de soufre et de silicium dilué dans de la vapeur d'eau auquel s'ajoute une addition continue à la charge d'un mélange diméthyldisulfure-hexaméthylsiloxane.

Les conditions expérimentales générales ainsi que celles de prétraitement étaient identiques à celles de l'exemple 2. Un additif composé de diméthyldisulfure et d'hexaméthylsiloxane présentant un rapport atomique Si:S égal à 1:20 a été injecté à l'entrée du tube de craquage à raison de 1,88 g/h pendant les 20 heures qu'a duré le craquage du propane.

Un test de référence a été réalisé dans des conditions identiques mais sans ajouts de l'additif de prétraitement et du composé silylé pendant le craquage.

Par comparaison à ce test de référence, la masse de coke s'est trouvée réduite de 17 %.

EXEMPLE 5 comparatif

Les propriétés inhibitrices de coke d'un prétraitement à base d'un composé organique du silicium seul (hexaméthylidisiloxane) ont été comparées à celles d'un prétraitement sans addition d'hexaméthylidisiloxane.

Les conditions expérimentales générales étaient identiques à celles de l'exemple 2 mais en utilisant comme additif l'hexaméthylidisiloxane injecté à l'entrée du tube de craquage à raison de 2,3 g/h pendant les 4 heures de prétraitement.

Par comparaison à un test de référence, réalisé dans des conditions rigoureusement identiques mais sans addition d'hexaméthylidisiloxane, la masse de coke a augmenté de 5 % dans le tube prétraité par l'hexaméthylidisiloxane.

EXEMPLE 6

Cet exemple montre l'efficacité d'un prétraitement au moyen d'un additif à base de soufre et de silicium dilué dans la vapeur d'eau pour inhiber la formation de coke dans un échangeur thermique.

Appareillage et conditions opératoires

Le micropilote était divisé en deux parties, un réacteur de craquage suivi d'un échangeur thermique. Un coupon métallique de taille réduite (acier au carbone de type P-22 contenant 2,25% de chrome et 1,0% de molybdène) était placé dans le flux gazeux traversant cet échangeur thermique. Les réactions de cokage se produisaient sur la surface de ce coupon, provoquant une augmentation de sa masse que l'on pouvait traduire en vitesse de cokage par unité de surface.

Les conditions de prétraitement étaient les suivantes :

- température du réacteur de craquage : 600°C
- temps de contact du réacteur de craquage : 2 secondes
- débit de vapeur : 21 l/h
- débit d'azote : 7 l/h
- concentration en additif : 1000 ppm massique
- température de l'échangeur thermique : 600°C
- durée : 2 heures

L'additif à base de soufre et de silicium était un mélange de diméthyldisulfure et d'hexaméthylidisiloxane présentant un rapport atomique Si : S = 2 : 1. Cet additif était injecté dans le flux de vapeur, à l'entrée du réacteur de craquage.

Les conditions de craquage (phase de cokage) étaient les suivantes:

- température du réacteur de craquage : 850°C
- temps de contact du réacteur de craquage : 0,5 seconde
- hydrocarbure à craquer : isobutane
- débit d'isobutane : 10 l/h
- débit d'azote : 10 l/h
- sévérité du craquage (propylène/éthylène) : 0,6
- température de l'échangeur thermique : 500°C
- durée : 1 heure

Le coke formé dans le réacteur de craquage et l'échangeur thermique était éliminé (décokage) par un traitement à l'air à haute température pour transformer le carbone en oxydes de carbone gazeux.

Résultats

Après le prétraitement au moyen de l'additif à base de soufre et de silicium, un cycle de cokage / décokage fut appliqué afin d'obtenir un coupon présentant une surface métallique usagée, représentative des échangeurs thermiques utilisés sur les unités industrielles. Après ce traitement préalable, les propriétés anti-coke générées par le prétraitement soufre-silicium ainsi que leur stabilité ont été éprouvées lors de 6 cycles de cokage / décokage.

Le tableau 2 suivant indique les vitesses de cokage observées sur le coupon métallique placé dans l'échangeur thermique, dans les conditions standards de craquage, pendant chaque phase de cokage. Les vitesses de cokage du coupon prétraité par l'additif à base de soufre et de silicium sont comparées aux vitesses de cokage obtenues sur un coupon de même nature, dans les mêmes conditions, mais n'ayant subi aucun prétraitement.

Les propriétés anti-coke du prétraitement soufre-silicium sont exprimées par le terme "inhibition du coke" défini ainsi :

$$\text{"Inhibition du coke" (\%)} = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Vitesse de cokage} \\ \text{sur coupon non prétraité} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Vitesse de cokage} \\ \text{sur coupon prétraité par S-Si} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{Vitesse de cokage} \\ \text{sur coupon non prétraité} \end{array} \right)} \times 100$$

Tableau 2

Vitesses de cokage des coupons métalliques
placés dans l'échangeur thermique

	Vitesses de cokage ($\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$)		Inhibition du coke (%)
	Coupon non traité	Coupon traité par S et Si	
Cycle 1	42	17	59
Cycle 2	54	23	57
Cycle 3	66	31	53
Cycle 4	84	38	55
Cycle 5	90	52	42
Cycle 6	100	64	36

REVENDICATIONS

1. Procédé pour réduire le cokage sur les parois métalliques d'un réacteur de craquage d'hydrocarbures ou d'autres composés organiques et sur les parois métalliques d'un échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage, caractérisé en ce que les surfaces métalliques venant en contact avec la substance organique à craquer sont prétraitées avec un courant de vapeur d'eau contenant au moins un composé du silicium et au moins un composé du soufre, à une température comprise entre 300 et 1100°C pendant une durée de 0,5 à 12 heures.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le prétraitement du réacteur de craquage est effectué à une température comprise entre 750 et 1050°C.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le prétraitement de l'échangeur thermique placé à la suite du réacteur de craquage est effectué à une température comprise entre 400 et 700°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le prétraitement est effectué pendant une durée de 1 à 6 heures.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la vapeur d'eau, utilisée comme fluide vecteur, contient en outre un gaz inerte.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel on utilise comme composé silylé un composé ne contenant que du silicium, du carbone, de l'hydrogène et, éventuellement, de l'oxygène.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composé silylé est l'hexaméthylidisiloxane.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel on utilise comme composé du soufre le disulfure de carbone ou un composé de formule générale $R^1-S_x-R^2$, dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupement hydrocarboné, et x un nombre égal ou supérieur à 1.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel le composé soufré est le diméthylidisulfure.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel le rapport atomique Si : S est compris entre 5:1 et 1:5, de préférence entre 2:1 et 1:2.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel la concentration massique en additifs soufré et silylé dans le fluide vecteur est comprise entre 50 et 5000 ppm, de préférence entre 100 et 3000 ppm.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans lequel la pression varie entre 1 et 20 bars absolus, de préférence entre 1 et 5 bars absolus.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel, après le prétraitement, un composé soufré et/ou un composé silylé sont ajoutés à la charge du composé organique à craquer.

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel le composé soufré est le diméthyldisulfure.

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, dans lequel le composé silylé est l'hexaméthylidisiloxane.

16. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel le rapport atomique Si : S n'excède pas 2:1 et est, de préférence, inférieur ou égal à 1:2.

17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel, à une charge de composé organique à craquer contenant du soufre, on ajoute un composé silylé en une quantité telle que le rapport atomique Si : S n'excède pas 2:1, de préférence inférieur ou égal à 1:2, et que la concentration en silicium ne dépasse pas 500 ppm.

18. Procédé selon l'une des revendications 13 à 17 dans lequel la concentration massique en soufre dans le composé organique à craquer est comprise entre 10 et 1000 ppm, de préférence entre 20 et 300 ppm.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/02583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G9/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 22588 A (MANNESMANN AG ;KTI GROUP BV (NL); ZIMMERMANN GERHARD (DE); ZYCHLIN) 24 August 1995 (1995-08-24) cited in the application claims 1-8	1-18
A	US 5 849 176 A (ZYCHLINSKI WOLFGANG ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) cited in the application claims 1-13	1-18
A	EP 0 540 084 A (DONEGANI GUIDO IST ;ENICHEM SPA (IT)) 5 May 1993 (1993-05-05) cited in the application the whole document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2000

Date of mailing of the international search report

21/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michiels. P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 00/02583

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9522588 A	24-08-1995	DE 4405884 C	07-09-1995
		AU 1889095 A	04-09-1995
		CA 2182518 A	24-08-1995
		CN 1141054 A	22-01-1997
		CZ 9602457 A	15-01-1997
		DE 59505033 D	18-03-1999
		EP 0746597 A	11-12-1996
		ES 2130602 T	01-07-1999
		JP 9508937 T	09-09-1997
		NO 963284 A	06-08-1996
		PL 315954 A	23-12-1996
		RU 2121490 C	10-11-1998
		US 5922192 A	13-07-1999
US 5849176 A	15-12-1998	DE 4405883 C	10-08-1995
		AT 175712 T	15-01-1999
		WO 9522587 A	24-08-1995
		DE 59504819 D	25-02-1999
		EP 0746596 A	11-12-1996
		ES 2128715 T	16-05-1999
		JP 3003802 B	31-01-2000
		JP 9509202 T	16-09-1997
EP 0540084 A	05-05-1993	US 5208069 A	04-05-1993
		AT 142125 T	15-09-1996
		DE 69213387 D	10-10-1996
		DE 69213387 T	06-03-1997
		DK 540084 T	09-12-1996
		ES 2092016 T	16-11-1996
		GR 3021324 T	31-01-1997
		RU 2079569 C	20-05-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/02583

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C10G9/16

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 22588 A (MANNESMANN AG ; KTI GROUP BV (NL); ZIMMERMANN GERHARD (DE); ZYCHLIN) 24 août 1995 (1995-08-24) cité dans la demande revendications 1-8 ---	1-18
A	US 5 849 176 A (ZYCHLINSKI WOLFGANG ET AL) 15 décembre 1998 (1998-12-15) cité dans la demande revendications 1-13 ---	1-18
A	EP 0 540 084 A (DONEGANI GUIDO IST ; ENICHEM SPA (IT)) 5 mai 1993 (1993-05-05) cité dans la demande le document en entier -----	1-18



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

1. Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (réf. indiquées)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/11/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Michiels, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/02583

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membres de la famille de brevets	Date de publication
WO 9522588 A	24-08-1995	DE 4405884 C	07-09-1995
		AU 1889095 A	04-09-1995
		CA 2182518 A	24-08-1995
		CN 1141054 A	22-01-1997
		CZ 9602457 A	15-01-1997
		DE 59505033 D	18-03-1999
		EP 0746597 A	11-12-1996
		ES 2130602 T	01-07-1999
		JP 9508937 T	09-09-1997
		NO 963284 A	06-08-1996
		PL 315954 A	23-12-1996
		RU 2121490 C	10-11-1998
		US 5922192 A	13-07-1999
US 5849176 A	15-12-1998	DE 4405883 C	10-08-1995
		AT 175712 T	15-01-1999
		WO 9522587 A	24-08-1995
		DE 59504819 D	25-02-1999
		EP 0746596 A	11-12-1996
		ES 2128715 T	16-05-1999
		JP 3003802 B	31-01-2000
		JP 9509202 T	16-09-1997
EP 0540084 A	05-05-1993	US 5208069 A	04-05-1993
		AT 142125 T	15-09-1996
		DE 69213387 D	10-10-1996
		DE 69213387 T	06-03-1997
		DK 540084 T	09-12-1996
		ES 2092016 T	16-11-1996
		GR 3021324 T	31-01-1997
		RU 2079569 C	20-05-1997